

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

cited in the European Search  
Report of EP9393 8595.8  
Your Ref.: FP-6129 PCI

①1 N° de publication :  
(A n'utiliser que pour  
le classement et les  
commandes de reproduction).

**2.180.595**

②1 N° d'enregistrement national  
(A utiliser pour les paiements d'annuités,  
les demandes de copies officielles et toutes  
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

**72.14323**

# DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1<sup>re</sup> PUBLICATION

②2 Date de dépôt ..... 21 avril 1972, à 16 h 54 mn.

④1 Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 48 du 30-11-1973.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.) C 08 f 29/00//C 08 f 1/00, 37/00.

⑦1 Déposant : Société dite : ROHM AND HAAS COMPANY, résidant aux États-Unis d'Amérique.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Simonnot, Rinuy, Santarelli.

⑤4 Nouvelle composition polyvinylique.

⑦2 Invention de :

③3 ③2 ③1 Priorité conventionnelle :

En l'absence d'un plastifiant ou d'un auxiliaire de traitement, des compositions de poly(chlorure de vinyle) sont difficiles à transformer en objets utiles homogènes. Il est difficile de faire fondre ces compositions et les masses fondues

5 résultantes sont hétérogènes et "caséuses", avec une faible résistance mécanique à chaud et un faible allongement. Des plastifiants éliminent beaucoup de ces problèmes de traitement, mais il en résulte une altération des propriétés physiques du produit, notamment de la rigidité. On a étudié une classe de polymères,

10 notamment des polymères acryliques, qui améliorent l'aptitude au traitement ou à la transformation, avec peu ou pas d'altération des propriétés physiques. Ainsi, les auxiliaires de traitement du type de copolymères acryliques, par exemple les copolymères à un seul stade de méthacrylate méthylé et d'acrylates

15 alkyliques, améliorent le comportement au laminage et d'autres caractéristiques de traitement de compositions de chlorure de polyvinyle, pendant le laminage et l'extrusion. Les modificateurs acryliques offrent en général le maximum d'amélioration du traitement lorsqu'ils ont des caractéristiques physiques,

20 telles que la température de passage par l'état vitreux, à peu près égales à celles de la résine de chlorure de polyvinyle que l'on cherche à modifier, et on a donc étudié des modificateurs relativement plus durs en vue de les utiliser avec des compositions de chlorure de polyvinyle de poids moléculaire relativement

25 plus élevé. Toutefois, ces polymères acryliques plus durs ne se dispersent pas bien dans des compositions de chlorure de polyvinyle à base de chlorure de polyvinyle de poids moléculaire relativement bas. Les modificateurs acryliques contenant des quantités relativement grandes des motifs acrylate d'alkyle plus

30 mous sont plus faciles à disperser dans ces compositions, mais ces polymères acryliques plus mous présentent d'autres inconvénients. Ainsi, ils sont difficiles à préparer, ils se caractérisent par de faibles températures minimales de formation d'une pellicule, et ils sont difficiles à manipuler pendant leur fabrication, par

35 exemple dans les opérations d'isolement, comprenant un séchage par pulvérisation. Le séchage par pulvérisation est un procédé d'isolement intéressant à utiliser dans l'industrie, du fait qu'il

72 14323

2180595

est rapide et qu'il donne un produit final sous une forme finement divisée, facile à disperser dans le chlorure de polyvinyle. Ces polymères plus mous tendent à s'agglomérer, ce qui réduit l'efficacité de la mise en dispersion. Ainsi, bien que certains des co-

5 polymères acryliques plus mous améliorent dans une certaine mesure les caractéristiques de traitement, leurs défauts compensent à un certain degré leurs avantages.

Les polymères acryliques sont également intéressants à utiliser comme agents modifiant la résistance au choc

10 de résines de chlorure de polyvinyle. L'amélioration de la résistance au choc conférée par l'inclusion de ces agents modificateurs provient de la quantité relativement grande de leur portion polymère élastomère/<sup>mou</sup>d'acrylate d'alkyle. Ainsi, lorsqu'une phase dure est attachée à ces agents élastomères modifiant la

15 résistance au choc, elle est présente dans une proportion relativement faible par rapport à la quantité de l'élastomère, de manière à pouvoir ajouter une quantité d'agent modificateur aussi faible que possible pour obtenir la résistance maximale au choc. En général, ces agents modifiant la résistance au

20 choc altèrent ou n'améliorent que légèrement les caractéristiques de traitement de la résine de chlorure de polyvinyle.

L'invention permet d'améliorer simultanément de nombreuses caractéristiques de traitement et caractéristiques physiques de modificateurs acryliques, tout en améliorant les

25 caractéristiques de traitement et les propriétés physiques de résines de chlorure de polyvinyle renfermant des modificateurs acryliques. De plus, les agents modificateurs de la présente invention se caractérisent par une amélioration de la facilité de leur production. Ainsi, les poids moléculaires des modificateurs

30 acryliques sont faciles à régler et les modificateurs peuvent être préparés en émulsion à une plus forte teneur en matière solide. De plus, les modificateurs acryliques ont une plus haute température minimale de formation d'une pellicule et peuvent être isolés d'une émulsion par des techniques normales de

35 séchage par pulvérisation. Les modificateurs acryliques de l'invention ne s'agglomèrent pas, même dans des conditions de conservation à haute température.

Comme autre avantage de l'invention, les modificateurs acryliques peuvent être incorporés plus facilement dans des résines de chlorure de polyvinyle en engendrant une meilleure dispersibilité que les modificateurs acryliques classiques à forte teneur  
5 en méthacrylate. Pendant le traitement sur des laminoirs chauffés, les modificateurs acryliques de l'invention se caractérisent par d'excellentes propriétés de non adhérence au laminoir.

Comme autre avantage de la présente invention, on a constaté que des compositions contenant les modificateurs  
10 acryliques décrits dans le présent mémoire et des résines de chlorure de polyvinyle sont plus faciles à traiter dans un appareillage d'extrusion ; en particulier, la rupture et la viscosité à l'état fondu sont réduites et le gonflement à l'extrusion est minimisé. Enfin, les avantages de l'invention se re-  
15 trouvent dans les produits finals formés lorsqu'on utilise les compositions de l'invention. Ces produits finals formés ont une plus grande transparence et une meilleure transmission de la lumière, de même qu'une plus faible odeur que les compositions moulables à base d'auxiliaires classiques de traitement, du type  
20 acrylique.

Le terme "moulage" et l'expression "compositions moulables" utilisés dans le présent mémoire ne se limitent pas à l'utilisation de ces compositions, mais couvrent la large classe d'opérations de formage telles que l'injection, l'extrusion, le  
25 calandrage, le soufflage de pellicules, ainsi que d'autres opérations de moulage.

Les auxiliaires de traitement de la présente invention se caractérisent par une proportion relativement faible de stade "mou", c'est-à-dire un à trente pourcent en poids d'un premier  
30 stade ayant une température de passage par l'état vitreux de 60°C ou de 25°C ou moins. Les compositions de l'invention contiennent environ 70 à 99 % en poids de poly(chlorure de vinyle) et environ 1 à 30 % en poids d'un polymère produit par étapes successives, caractérisé par le fait qu'il comprend un à trente  
35 pourcent en poids (A) d'un premier stade relativement mou polymérisé à partir d'un mélange de monomères contenant 1,5 à 100 % en poids d'un acrylate alkylique dont le groupe alkyle comprend

72 14323

2180595

1 à 18 atomes de carbone, et 0 à 98,5 % en poids d'au moins un autre monomère copolymérisable, à insaturation monoéthylénique, et 0 à 10 % en poids d'un monomère copolymérisable, polyfonctionnel, susceptible de réticulation, le premier stade se caractérisant, en outre, par une température de passage par l'état vitreux de 60°C, de préférence de 25°C ou moins ; et 99 à 70 % en poids (B) d'un stade final sensiblement thermoplastique polymérisé en présence du premier stade à partir d'un mélange de monomères contenant au moins un monomère polymérisable à insaturation monoéthylénique, pour former un polymère en contact intime avec le premier stade, le stade (B) étant en outre caractérisé par le fait que si le ou les monomères étaient polymérisés en l'absence du premier stade, il se formerait un polymère ayant une température de passage par l'état vitreux supérieure à celle du premier stade et égale ou supérieure à 25°C et de préférence égale ou supérieure à 60°C. Le fait que le polymère produit par étapes successives se caractérise par la présence d'un maximum de 30 % en poids du premier stade relativement mou, est un facteur déterminant pour la présente invention. Comme indiqué ci-après dans les exemples, l'amélioration des caractéristiques de traitement de compositions de chlorure de polyvinyle diminue sensiblement à mesure que la proportion du stade mou augmente au-dessus de cette valeur. De préférence, le polymère se caractérise par le fait qu'il contient 5 à 25, notamment 5 à 20 % en poids de (A), c'est-à-dire le premier stade, et de préférence 95 à 75, et notamment 95 à 80 % en poids de B, c'est-à-dire le stade final sensiblement thermoplastique.

Le premier stade est polymérisé à partir d'un mélange de monomères contenant 1,5 à 100 ou de préférence 25 à 95 % en poids d'un acrylate alkylique dont le groupe alkyle contient 1 à 18 atomes de carbone. De préférence, le groupe alkyle de l'acrylate alkylique comprend 1 à 8 atomes de carbone. Des exemples d'acrylates alkyliques convenables comprennent l'acrylate de butyle, l'acrylate d'éthyle et l'acrylate de 2-éthylhexyle. On préfère l'acrylate d'éthyle et l'acrylate de butyle. Le mélange de monomères qu'on polymérise pour former

le premier stade peut aussi contenir 0 à 98,5 % en poids, ou de préférence entre 5 et 75 % en poids d'au moins un autre monomère copolymérisable, à insaturation monoéthylénique, c'est-à-dire au moins un monomère qui n'est pas un acrylate alkylique, qui  
5 renferme une insaturation monoéthylénique et qui peut être copolymérisé avec l'acrylate d'alkyle, et tout autre monomère à insaturation monoéthylénique utilisé pour former le premier stade.

L'expression "monomère à insaturation monoéthylénique" désigne une classe de monomères bien connue et définie avec  
10 précision, cette expression ou d'autres expressions très proches étant utilisées et définies dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 3 224 996, N° 3 284 399, N° 3 284 545, N° 3 288 886, N° 3 424 823, N° 3 485 775, N° 3 536 788, et dans le brevet  
15 britannique N° 963 295.

Il convient d'utiliser comme monomère à insaturation monoéthylénique des acrylates alkyliques dont le groupe alkyle ne contient pas plus de 18 atomes de carbone, de préférence pas plus de 8 atomes de carbone, des méthacrylates alkyliques dont  
20 la portion alkylique ne contient pas plus de 18 atomes de carbone, et de préférence pas plus de 8 atomes de carbone ; l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le styrène et des styrènes substitués, notamment des alkylstyrènes dont le groupe alkyle ne contient  
25 pas plus de 14 atomes de carbone. Des exemples de monomères convenables comprennent l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de tertio-butyle, le méthacrylate de cyclohexyle, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile,  
30 l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le styrène, l'ortho-chlorostyrène et l' $\alpha$ -méthylstyrène. Le styrène et le méthacrylate de méthyle constituent les monomères préférés.

Ce premier stade est de préférence non réticulé, ce qui signifie qu'il est préférable de n'ajouter aucun monomère  
35 à insaturation polyéthylénique au mélange de monomères, à partir duquel le premier stade est formé. Toutefois, si le premier stade est réticulé, il est de préférence polymérisé

72 14323

2180595

à partir d'un mélange de monomères contenant 0,2 à 6,0 % en poids d'un monomère polyfonctionnel de réticulation. L'expression "monomère polyfonctionnel de réticulation" est une expression bien connue qui désigne un groupe particulier connu en pratique. Cette expression, telle qu'on l'utilise dans le présent mémoire, désigne des monomères difonctionnels ou bifonctionnels de réticulation, c'est-à-dire des monomères qui contiennent deux groupes réactifs ou fonctionnels, de même que les monomères qui contiennent plus de deux groupes réactifs ou fonctionnels. Des monomères qui ont cette aptitude à réticuler uniformément le premier stade comprennent ceux qui peuvent être incorporés uniformément dans la réaction de polymérisation et indépendamment du degré d'achèvement de la réaction. En d'autre terme, leur vitesse de consommation est essentiellement la même que celle du monomère principal tel que l'acrylate d'alkyle. Il est donc préférable d'utiliser comme monomère de réticulation un diacrylate d'alkylène-glycol tel que le diacrylate d'alkylène-glycol, le diacrylate de 1,3-butylène-glycol, le diacrylate de 1,4-butylène-glycol et le diacrylate de propylène-glycol. D'autres monomères de réticulation tels que les diméthacrylates correspondant aux diacrylates indiqués ci-dessus, le divinylbenzène, l'adipate de divinyle ou le phtalate de diallyle, peuvent aussi être utilisés.

L'expression "mélanges de monomères" utilisée dans le présent mémoire, désigne une solution, une suspension, une émulsion ou un mélange de composants ou toute combinaison polymérisable de monomères.

Rien ne limite la combinaison de monomères mentionnée ci-dessus, que l'on utilise pour former le premier stade, excepté leur aptitude à former un polymère caractérisé par une température de passage par l'état vitreux égale ou inférieure à 60°C, de préférence égale ou inférieure à 25°C. Les températures de passage par l'état vitreux et leur détermination sont bien connues des spécialistes en ce domaine; voir "Polymer Handbook", Brandrup et Collaborateurs, Interscience Publishers, J. Wiley and Sons, Inc. (1966), pages III-61 à III-63 ; "High Polymers", volume VI ; "Monomeric Acrylic

72 14323

Esters", Riddle, Reinhold Publishing Corporation (1954), pages 58-64 ; et T.G. Fox, "Bull. Am. Physics Soc.", volume 1, N° 3, page 123 (1956).

- Le premier stade des auxiliaires de traitement de
- 5 l'invention consiste en un stade relativement dur, sensiblement thermoplastique, polymérisé en présence du premier stade dérivé d'un mélange de monomères, renfermant au moins un monomère polymérisable à insaturation monoéthylénique, pour former un
- 10 stade polymère en contact intime avec le premier. La polymérisation du stade final forme un polymère en contact intime avec le premier stade. En d'autres termes, le stade final est celui qui suit immédiatement le premier, et des polymères produits successivement par des stades intermédiaires, par exemple un
- 15 stade polymérisé à partir de styrène, entre le premier stade et le stade final, sont exclus de la présente invention.

- Les monomères utilisés pour former le stade final peuvent être tous monomères mentionnés ci-dessus comme étant convenables pour former le premier stade élastomère, pour autant que ce stade est caractérisé par le fait que, si le mélange de
- 20 monomères ~~était~~ polymérisé en l'absence du premier stade, il se formerait un produit ayant une température de passage par l'état vitreux supérieure à celle du premier stade. Généralement, le stade final peut être caractérisé par le fait qu'il aurait une température de passage par l'état vitreux supérieure à
- 25 25°C, de préférence supérieure à 60°C.

Les monomères préférés sont le méthacrylate de méthyle, le styrène ou l' $\alpha$ -méthylstyrène, l'acrylonitrile et une combinaison d'acrylate éthylique et de méthacrylate méthylique, ainsi qu'une combinaison de styrène et d'acrylonitrile.

- 30 Les compositions préférées sont caractérisées par un premier stade non réticulé polymérisé à partir d'un mélange de monomères de 1,5 à 100 ou de 25 à 95 % en poids d'un acrylate alkylique dans lequel le groupe alkyle contient 1 à 4 atomes de carbone et 0 à 98,5 ou 5 à 75 % en poids de styrène ou de
- 35 méthacrylate de méthyle, et un stade final sensiblement thermoplastique polymérisé à partir d'un mélange de monomères contenant 1,5 à 100 ou 40 à 95 % en poids de méthacrylate de méthyle et 0 à 98,5 ou 5 à 60 % en poids d'un monomère différent copo-



lymérisable, à insaturation monoéthylénique, tel que le styrène ou l'acrylate d'éthyle. Une autre composition préférée est caractérisée par un stade final rigide polymérisé à partir de 90 à 70 % en poids de styrène et de 10 à 30 % en poids d'acrylonitrile.

L'invention concerne à la fois des auxiliaires de traitement, compatibles et incompatibles, au sens utilisé dans la technique des modificateurs de chlorure de polyvinyle.

La présente invention concerne aussi des auxiliaires de traitement dans lesquels un ou plusieurs stades sont formés de monomères dans des proportions telles que l'indice de réfraction du ou des stades résultants correspondent à l'indice de réfraction de la résine de chlorure de polyvinyle, en donnant ainsi une composition transparente.

Les auxiliaires de traitement de la présente invention sont préparés par un procédé de polymérisation en solution, en suspension ou en émulsion ou par tout autre procédé convenable de polymérisation utilisant une technique à stades multiples ou à stades successifs. L'expression "mélange de monomères" utilisée dans le présent mémoire désigne une solution, une suspension, une émulsion ou un mélange de composants ou toute combinaison polymérisable de monomères. Les monomères du stade initial, ainsi que les amorceurs de polymérisation, un savon ou des émulsifiants, des modificateurs de polymérisation et des agents de transfert de chaîne, etc., sont associés en un mélange initial destiné à la polymérisation et polymérisé, par exemple, par chauffage et mélange de l'émulsion, d'une manière bien connue et entièrement classique, jusqu'à ce que les monomères soient sensiblement épuisés et qu'un germe polymère soit formé. Les monomères du second stade et, successivement, de chaque stade éventuel suivant, sont ensuite additionnés d'autres matières appropriées, par exemple des amorceurs supplémentaires, un savon, des agents modificateurs, etc., de manière que la polymérisation désirée de chaque stade ait lieu successivement jusqu'à épuisement des monomères. Dans chaque stade qui fait suite au premier, les quantités d'amorceur et de savon, si ce dernier est présent, sont main-

tenues à une valeur telle que la polymérisation ait lieu à la surface ou près de la surface des particules existantes, et qu'il ne se forme pas un nombre sensible de particules ou de germes nouveaux dans l'émulsion. Les stades varient quant à la dureté, allant d'un premier stade élastomère relativement mou, formant un germe, au stade final thermoplastique dur et rigide. L'élastomère et la matière thermoplastique rigide peuvent contenir des agents de transfert de chaîne, dans un stade ou dans tous, et, le cas échéant, le stade thermoplastique rigide peut contenir des monomères polyfonctionnels de réticulation. Toutefois, selon une caractéristique de la forme préférée de réalisation de la présente invention, le premier stade "mou" n'est pas réticulé. Le terme "non réticulé" signifie que le mélange de monomères utilisé pour former le stade élastomère ne renferme pas de monomères de réticulation. Le poids moléculaire des stades respectifs et de l'auxiliaire de traitement que l'on obtient peut varier entre de larges limites. Toutefois, il peut être désirable de régler le poids moléculaire d'un stade particulier d'un auxiliaire particulier de traitement, au sens large de la présente invention, de manière que, par exemple, le premier stade relativement mou ait un poids moléculaire relativement bas, par exemple inférieur à 450 000, ou de préférence compris entre 10 000 et 50 000.

Lorsqu'on désire régler le poids moléculaire, on peut utiliser de nombreuses techniques connues pour effectuer ce réglage et aucune technique particulière n'est déterminante pour la présente invention. Toutefois, lorsqu'il est désirable de régler le poids moléculaire, un procédé préféré consiste à utiliser un agent de transfert de chaîne tel qu'un alkylmercaptan dans le mélange de polymérisation du premier stade. Des exemples convenables d'agents de transfert de chaîne que l'on peut utiliser dans l'invention comprennent les alkylmercaptans à groupes alkyle en  $C_4$  à  $C_{12}$  et à groupes alkyle supérieurs, notamment le n-dodécylmercaptan. D'autres techniques de réglage du poids moléculaire du premier stade consistent à utiliser un peroxyde, à conduire les opérations à hautes températures ou à utiliser des composés allyliques.

72 14323

2180595

Les réactions de polymérisation peuvent être déclenchées par des initiateurs thermiques ou des initiateurs du type redox. Des exemples d'initiateurs thermiques comprennent les peroxydes organiques tels que le peroxyde de benzoyle, les peroxydes de benzoyle substitués, les peroxydes d'acétyle, le peroxyde de lauroyle, l'hydroperoxyde de tertiobutyle, l'hydroperoxyde de ditertiobutyle, des peresters tels que le pyroxy-pivalate de tertiobutyle, des initiateurs du type azoïque tels que l'azobisisobutyronitrile, des persulfates tels que le persulfate de sodium, de potassium ou d'ammonium et des peroxyphosphates tels que le peroxyphosphate de sodium, de potassium ou d'ammonium. Les initiateurs du type redox consistent généralement en une combinaison d'un hydroperoxyde tel que le peroxyde d'hydrogène, l'hydroperoxyde de tertiobutyle, l'hydroperoxyde de cumène, l'hydroperoxyde de diisopropylbenzène, etc., avec un agent réducteur tel qu'un bisulfite, métabisulfite ou hydrosulfite de sodium, de potassium ou d'ammonium, l'anhydride sulfureux, l'hydrazine, des sels ferreux, l'acide ascorbique, le formaldéhyde-sulfoxylate de sodium, etc., tous ces composés étant bien connus en pratique.

Des exemples d'émulsifiants ou de savons qui conviennent pour les procédés de polymérisation de la présente invention comprennent des sels de métaux alcalins et d'ammonium, d'alkyl-, aryl-, alkaryl- et aralkyl-sulfonates, sulfates et polyéther-sulfates, des acides gras éthoxylés, des esters, des alcools, des amines, des amides, des alkylphénols, des acides organophosphoriques complexes et leurs sels de métaux alcalins et d'ammonium.

Les polymères thermoplastiques d'halogénures de vinyle de la présente invention sont les polymères et copolymères d'halogénures de vinyle, de préférence les chlorures, largement utilisés dans la production d'articles plastiques. Ces polymères sont appelés poly(halogénures de vinyle) ou polymères de chlorure de vinyle dans la présente invention, et, pour la plupart des applications, ils doivent être modifiés, formulés ou copolymérisés avec d'autres substances pour former des compositions intéressantes, aptes au traitement. Aux fins de la présente invention, les termes "poly(halogénure de

- vinyle)" ou "polymère de chlorure de vinyle" ou résines de chlorure de polyvinyle ou les termes analogues désignent tous des compositions qui contiennent du chlorure de vinyle ou un autre halogénure comme composant monomère dominant
- 5 (plus de 50 %). Les compositions comprennent, à titre non limitatif, le poly(chlorure de vinyle), des copolymères de chlorure de vinyle et d'autres monomères qui comprennent des alcanates de vinyle tels que l'acétate de vinyle, etc., des halogénures de vinylidène tels que le chlorure de vinylidène,
- 10 des esters alkyliques d'acides carboxyliques tels que l'acide acrylique, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, etc., des hydrocarbures insaturés tels que l'éthylène, le propylène, l'isobutylène, etc., des composés allyliques tels que l'acétate d'allyle, etc. ; pour obtenir la flexibilité,
- 15 des polymères d'halogénures vinyliques sont souvent additionnés de plastifiants tels que le phtalate de dioctyle, le poly(adipate de propylène), etc., et d'autres agents modificateurs tels que le polyéthylène chloré, des polymères de méthacrylate/butadiène/styrène ; des polymères d'acrylonitrile/butadiène/
- 20 styrène ; des polymères d'éthylène/acétate vinylique ; et de nombreuses autres matières. Pour les applications générales, on utilise des polymères de chlorure de vinyle ayant des valeurs K, déterminées par la méthode de Fikentscher, comprises dans la gamme de 40 à 95, de préférence d'environ
- 25 50 à 75. La valeur K d'après Fikentscher est déterminée par la formule :

$$\frac{\text{Log } [\eta] \text{ rel.}}{C} = \frac{75 \times 10^{-6} K^2}{1 + 1,5 \times 10^{-3} K} + 10^{-3} K$$

- Dans cette équation, C est la concentration de 0,5 g/
- 30 100 ml du polymère dans le solvant,  $[\eta]_{\text{rel.}}$  est la viscosité relative dans la cyclohexanone à 25°C et K est la valeur de Fikentscher.

- Lorsqu'on utilise des copolymères de chlorure de vinyle dans la mise en oeuvre de la présente invention, il est habituellement préférable de recourir à un polymère contenant 0 à 15%
- 35

en poids de comonomère. Les comonomères préférés sont des alcanates vinyliques tels que l'acétate de vinyle, ainsi que l'éthylène et le propylène. Le copolymère auquel on attribue la plus grande préférence contient jusqu'à 10 % en poids du comonomère, le reste consistant en chlorure de vinyle. Ces copolymères de chlorure de vinyle et d'un autre monomère, mentionnés ci-dessus, sont souvent plus mous que les homopolymères de chlorure de vinyle.

Enfin, les polymères auxquels on attribue la plus grande préférence et les polymères qui sont modifiés avec la plus grande efficacité par les interpolymères composites de la présente invention, sont les homopolymères de chlorure de vinyle et les copolymères de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle, d'éthylène ou de propylène. Comme indiqué ci-dessus, les auxiliaires de traitement de la présente invention trouvent des applications particulières dans le cas des polymères d'halogénures de vinyle de poids moléculaire relativement bas. Pour cette raison, le polymère d'halogénure de vinyle pour lequel les auxiliaires de traitement présentent le plus grand intérêt, est caractérisé par une valeur K selon Fikentscher, compris dans la gamme de 50 à 60.

Les copolymères indiqués ci-dessus varient quant à leurs caractéristiques physiques telles que la viscosité et le poids moléculaire. Les copolymères ont généralement des poids moléculaires légèrement plus faibles que celui du chlorure de polyvinyle. De même, les valeurs de viscosité sont souvent un peu plus faibles, bien qu'elles se situent généralement dans la gamme indiquée ci-dessus. Toutefois, ces différences ne limitent pas la présente invention, qui est axée sur la modification de ces polymères et non sur les polymères eux-mêmes. Toutefois, comme cela est évident, les polymères doivent être convenables pour l'application désirée à l'état modifié, et du point de vue physique, ils doivent être du type auquel les agents modificateurs de l'invention peuvent être ajoutés.

On peut effectuer des mélanges du polymère à stades multiples et du polymère d'halogénure de vinyle par toute tech-

nique classique. Des mélanges entièrement satisfaisants peuvent être obtenus sur un laminoir dans des conditions opératoires pratiques et usuelles, par exemple à une température d'environ 177°C pendant une période de temps égale ou inférieure à 5 mn environ. Des techniques de mélange à sec, utilisant, par exemple, un mélangeur mécanique, peuvent aussi être utilisées. Le cas échéant, les mélanges en poudre peuvent être traités dans un appareillage industriel d'extrusion dans des conditions qui varient avec le poids moléculaire de l'halogénure de polyvinyle utilisé et avec l'appareillage auquel on a recours à cette fin. Les compositions résultantes peuvent contenir 70 à 99 % en poids de poly(halogénure de vinyle) et environ 1 à 30 % en poids du polymère à stades multiples utilisé comme auxiliaire de traitement. De préférence, les compositions contiennent 1,5 à 10 % en poids de l'auxiliaire de traitement avec 98,5 à 90 % de chlorure de polyvinyle, et elles contiennent notamment 2 à moins de 5 % en poids de polymère à stades multiples et 98 à plus de 95 % en poids de résine de chlorure de polyvinyle.

Certains lubrifiants, agents stabilisants, etc., sont souvent incorporés dans les mélanges. Les agents stabilisants empêchent la décomposition de l'halogénure de polyvinyle et sont de plusieurs types différents. Deux types de ces agents effectuent la stabilisation contre la dégradation par voie d'oxydation, la décoloration ou toute autre altération stimulée par la chaleur et la lumière ultraviolette..

Comme autres additifs que l'on peut incorporer dans les mélanges préparés conformément à la présente invention, on peut mentionner des colorants, y compris des colorants organiques tels que <sup>le</sup>rouge d'anthraquinone, etc., des pigments organiques et des laques tels que le bleu de phtalocyanine, etc., et des pigments minéraux tels que le dioxyde de titane, le sulfure de cadmium, etc. ; des charges et des diluants en particules, tels que le noir de carbone, la silice amorphe, l'amiante, des fibres de verre, le carbonate de magnésium, etc. ; des plastifiants tels que le phtalate de dioctyle, le phtalate de dibenzyle, le phtalate de butylbenzyle, des huiles hydrocarbonées, etc. ; et des agents modifiant la résistance au choc tels que les agents modificateurs typiques

méthacrylate/butadiène/styrène, entre autres.

Bien qu'on n'ait mentionné que quelques exemples spéciaux de ces matières, d'autres ne sont pas exclus; l'énumération n'en est donnée qu'à titre d'exemple et chaque  
5 catégorie d'additifs est courante et bien connue en pratique. Les inclusions peuvent être effectuées à tout stade de la préparation, conformément aux techniques admises et bien  
connues des spécialistes en ce domaine, dans les proportions qui sont couramment utilisées. Ces autres matières n'ont pas  
10 une importance particulière dans la présente invention.

L'invention est illustrée par les exemples suivants, donnés à titre non limitatif, dans lesquels les parties et les pourcentages sont exprimés en poids, sauf indications  
contraires. Dans les exemples, on a utilisé les abréviations  
15 suivantes : acrylonitrile (AN), acrylate de butyle (BA), acrylate d'éthyle (EA), méthacrylate de méthyle (MMA) et styrène (S) ; le signe / est utilisé pour diviser des monomères du même stade et le signe // sépare le stade différent des polymères produits par étapes.

20 Exemple 1

Cet exemple illustre un procédé de préparation des polymères acryliques composites à plusieurs stades de la présente invention. Le polymère illustré est caractérisé par un premier stade acrylate de butyle/styrène/acrylate d'éthyle/  
25 méthacrylate de méthyle (38,4/57,6/0,4/3,6) ( $T_g = 18^\circ\text{C}$ ) et un second stade méthacrylate de méthyle/styrène (54/46) ( $T_g = 104^\circ\text{C}$ ), le rapport du premier stade au second étant égal à 1/9.

On mélange sous atmosphère d'azote, en agitant, deux  
30 parties d'acide acétique (solution aqueuse à 5 %) et 881 parties d'eau distillée. On ajuste la température à  $40^\circ\text{C}$  et on ajoute 82 parties du mélange de monomères. Ce mélange contient 5 parties d'acide acétique (solution aqueuse à 5 %), 6,5 parties de laurylsulfate de sodium, 170 parties d'eau distillée, 15 parties  
35 de N-dodécylmercaptan, 192 parties d'acrylate de n-butyle, 288 parties de styrène, 2 parties d'acrylate d'éthyle, 18 parties de méthacrylate de méthyle et 5 parties d'hydroperoxyde de cu-mène. On ajoute une solution (26 parties) d'une partie de for-

maldéhyde-sulfoxyrate de sodium dans 25 parties d'eau, et on réduit l'arrivée d'azote. On ajoute en 1,5 heure un supplément de 618 parties du mélange de monomère indiqué ci-dessus. Lorsque la réaction est terminée, on filtre le produit, et on évapore  
5 l'émulsion dans une étuve à vide pendant deux à trois jours à 60°C, pour obtenir une substance semi-solide de viscosité relative dans l'acétone égale à 0,13.

On mélange, en injectant de l'azote, 897 parties d'eau distillée et 287 parties d'une émulsion du polymère préparé  
10 précédemment (90 parties de matières solides). On ajuste la température à 44-45°C et on ajoute une solution (0,81 partie) de 5 parties de formaldéhyde-sulfoxyrate de sodium dans 5 parties d'eau. On ajoute ensuite au mélange réactionnel, en une heure, un mélange monomère (1076,18 parties). Le mélange mo-  
15 nomère contient 105 parties de solution aqueuse à 10 % de laurylsulfate de sodium, 160 parties d'eau distillée, 437 parties de méthacrylate de méthyle, 373 parties de styrène et 1,18 partie d'hydroperoxyde de cumène. On refroidit le produit résultant et on le filtre sur une étamine. On évapore  
20 une partie aliquote de l'émulsion dans une étuve à vide pendant deux à trois jours à 60°C et on obtient une substance solide de viscosité relative dans la méthyléthylcétone, égale à 0,98. Le reste de l'émulsion est séché par pulvérisation.

L'échantillon B est analogue à l'échantillon A ci-dessus, à la différence que le rapport/<sup>du stade</sup> I au stade II est égal à 1/3. L'échantillon C est analogue à A, à la différence que dans le stade II, le rapport méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyle est égal à 9/1. Les échantillons D, E et F sont analogues  
25 à C, excepté que les rapports du stade I au stade II sont  
30 respectivement de 1/3, 1/1 et 3/2.

### Exemple 2

Les modificateurs acryliques A à F, préparés comme dans l'exemple 1, sont tous incorporés à sec dans la formulation suivante :

35 90 parties de chlorure de polyvinyle de poids moléculaire moyen à élevé

10 parties d'auxiliaire de traitement, comme indiqué



1 partie d'agent stabilisant thermique à l'étain

0,5 partie d'acide stéarique

- Les mélanges sont tous calandrés pendant 7 minutes à 177°C et pressés à la même température en feuilles de 2,54 mm, en vue des essais physiques. L'estimation qualitative du calandrage est effectuée d'après le comportement au laminage, la thermoplasticité, la résistance à chaud et le détachement des cylindres du laminoir, d'après l'échelle suivante d'estimation : M = médiocre ; P = passable ; C = correcte et E = excellente.
- 5 Les essais physiques comprennent la résistance au choc d'Izod, ASTM-D 256-56-A (IZOD), la transparence mesurée par le pourcentage total de transmission de la lumière blanche et le pourcentage de trouble, mesuré par la différence entre la transmission totale de la lumière à travers la feuille et la transmission parallèle de la lumière, divisée par la transmission totale de la lumière, la stabilité thermique statique dans un four à 177°C, mesurée par le nombre d'heures avant la coloration ou le nombre d'heures avant la carbonisation, la résistance au blanchissement sous l'effet du pliage, évaluée d'après une
- 15 échelle numérique qualitative dans laquelle 0 signifie qu'il n'y a pas de blanchissement sous l'effet du pliage, et 10 désigne une résistance médiocre, ainsi que d'autres propriétés physiques. Des feuilles calandrées mais non pressées sont découpées et utilisées pour la détermination de la viscosité à
- 25 l'état fondu  $[(\eta)]$ , mesuré en poises] et le gonflement à l'extrusion mesuré au rhéomètre Sieglaff-McKelvey à 204°C à une vitesse de cisaillement de  $10^3$  secondes<sup>-1</sup>. L'aptitude à la dispersion de l'agent modificateur acrylique dans la résine de chlorure de polyvinyle est déterminée dans une composition
- 30 analogue contenant un copolymère de propylène et de chlorure vinylique de faible poids moléculaire. L'aptitude à la dispersion est estimée d'après une échelle numérique qualitative de 0 à 10, dans laquelle 0 signifie "excellent" et 10 signifie "médiocre". D'autres détails de formulation typique, de techniques de traitement et de méthode d'essai sont donnés dans
- 35 le bulletin technique de la firme Rohm and Haas Company, "Testing And Evaluation of Paraplex And Monoplex Plasticizers", N° MR-20, Juin 1968, imprimé et diffusé par le département

des résines de la firme Rohm and Haas Company, Philadelphie, Pennsylvanie 19105.

Des exemples de propriétés obtenues avec les agents modificateurs acryliques préparés dans l'exemple 1 et les compositions de moulage contenant ces agents modificateurs sont donnés sur le tableau I. Les résultats reproduits sur ce tableau indiquent que l'amélioration des caractéristiques de traitement de compositions à base de chlorure de polyvinyle diminue sensiblement à mesure que la proportion du stade mou dans le polymère produit par étapes successives dépasse 30 %.

TABLEAU I

Echan- tillon	Aptitude à la dispersion	Traitement (177°C)			
		Comportement au lamina- ge	Thermoplas- ticité	Résistance à chaud	Détache- ment
A	3	G-	G+	E-	G
B	1	G-	E-	G-	G
C	7	G-	E-	E-	G
D	2	G-	E-	G	G
E	0-1	F	G-	F+	G
F	0-1	F	F+	F	G

TABLEAU I (suite)

Echantillon	Transparence		Rhéologie		Stabilité thermique dynamique		Viscosité à l'état fondu x 10 <sup>-5</sup>		
	% de lumière blanche	% de trouble	Poises	Gonflement, %	à 196°C		Stade 1	Stade 2	
					Temps avant collage, mn	Temps avant carbonisation, mn			
A	86,5	5,6	7293	9	8	33	0,46	0,19	7,5
B	87,3	4,9	5834	7	39	44	1,04	0,19	11,0
C	84,5	7,1	9116	31	17	35	0,54	0,19	9,6
D	84,7	5,5	7475	19	23	40	0,51	0,19	6,9
E	-	-	-	-	-	-	-	0,19	10,0
F	-	-	-	-	-	-	-	0,19	15,0

Exemple 3

Les compositions suivantes, indiquées sur le tableau II, ont été préparées conformément au mode opératoire de l'exemple 1 et ont été incorporées dans du chlorure de polyvinyle, conformément à l'exemple 2. Le tableau II donne les caractéristiques de laminage, de dispersion, etc., des compositions résultantes.

5

TABLEAU II

Composition	Dispersibilité	Temps de fusion (minutes)	Traitement de Comportement au laminationage	Résistance à chaud	Thermo plastification	Détachement	Transparence Transmissi-ble, sion de lumière blanche %
Premier stade*							
//MMA/EA							
10//81/9	7	1/2	G-	E-	E-	G	84,5 7,1
Premier stade*							
//MMA/EA							
25//67,5/7,5	2	1/2	G-	G	E-	G	84,7 5,5
EA//MMA/S							
10/48,6/41,4	4-5	1/2	G	G	E	E-	83,5 5,9
EA//MMA/S							
25//40,5/34,5	2-3	1/2	G	G	F	G	81,4 7,9

\* Le premier stade consiste en BA/S/MMA/EA ; 23/34,6/2,2/0,2 parties en poids.

REVENDICATIONS

1. Composition dont l'aptitude au traitement est améliorée, caractérisée par le fait qu'elle contient environ 70 à 99 % en poids d'un poly(halogénure de vinyle) et environ 1,0 à 30 % en poids d'un polymère produit par étapes successives, comprenant 1 à 30 % en poids (A) d'un premier stade relativement mou polymérisé à partir d'un mélange de monomères de 1,5 à 100 % en poids d'un acrylate d'alkyle dont le groupe alkyle comprend 1 à 18 atomes de carbone, 0 à 98,5 % en poids d'au moins un monomère à insaturation monoéthylénique copolymérisable différent, et 0 à 10 % en poids d'un monomère polyfonctionnel copolymérisable de réticulation, ce premier stade ayant en outre une température de passage par l'état vitreux de 60°C ou moins ; et 99 à 70 % en poids (B) d'un stade final sensiblement thermostastique, relativement dur, polymérisé en présence du premier stade à partir d'un mélange de monomères contenant au moins un monomère polymérisable à insaturation monoéthylénique pour former un polymère en contact intime avec le premier stade, le stade (B) ayant pour autre particularité que, si le ou les monomères étaient polymérisés en l'absence du premier stade, il se formerait un polymère ayant une température de passage par l'état vitreux supérieure à celle du premier stade et égale ou supérieure à 25°C.

2. Composition suivant la revendication 1, caractérisée par le fait que le premier stade a une température de passage par l'état vitreux de 25°C ou moins et le stade final aurait une température de passage par l'état vitreux de 60°C ou plus.

3. Composition suivant la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère produit par étapes successive est un polymère à deux stades comprenant 5 à 25 % en poids du premier stade et 95 à 75 % en poids du stade final.

4. Composition suivant la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère produit par étapes successives est un polymère à deux stades comprenant 5 à 20 % en poids du premier stade et 95 à 80 % en poids du stade final.

5. Composition suivant la revendication 1, caractérisée par le fait que le premier stade est polymérisé à partir d'un

72 14323

2180595

mélange de monomères contenant 25 à 95 % en poids d'un acrylate d'alkyle, qui est l'acrylate d'éthyle ou de butyle et 5 à 75 % en poids d'au moins un monomère à insaturation monoéthylénique copolymérisable différent.

5                    6. Composition suivant la revendication 5, caractérisée par le fait que l'autre monomère à insaturation monoéthylénique copolymérisable du premier stade est le styrène ou le méthacrylate de méthyle.

10                   7. Composition suivant la revendication 1, caractérisée par le fait que le stade final est polymérisé à partir d'un mélange de monomères comprenant 1,5 à 100 % en poids de méthacrylate de méthyle et 0 à 98,5 % en poids de styrène ou d'acrylate éthylique.

15                   8. Composition suivant la revendication 5, caractérisée par le fait que le stade final est polymérisé à partir d'un mélange de monomères contenant 1,5 à 100 % en poids de méthacrylate de méthyle et 0 à 98,5 % en poids de styrène ou d'acrylate d'éthyle.

20                   9. Composition suivant la revendication 1, caractérisée par le fait que le stade final est polymérisé à partir d'un mélange de monomères comprenant 40 à 95 % en poids de méthacrylate de méthyle et 5 à 60 % en poids de styrène ou d'acrylate d'éthyle.

25                   10. Composition suivant la revendication 5, caractérisée par le fait que le stade final est polymérisé à partir d'un mélange de monomères contenant 40 à 95 % en poids de méthacrylate de méthyle et 5 à 60 % en poids de styrène ou d'acrylate d'éthyle.

30                   11. Composition suivant la revendication 1, caractérisée par le fait que le stade final est polymérisé à partir d'un mélange de monomères contenant 90 à 70 % en poids de styrène et 10 à 30 % en poids d'acrylonitrile.

35                   12. Composition suivant la revendication 5, caractérisée par le fait que le stade final est polymérisé à partir d'un mélange de monomères contenant 90 à 70 % en poids de styrène et 10 à 30 % en poids d'acrylonitrile.

13. Composition suivant la revendication 5, caractérisée par le fait que le poly(halogénure de vinyle) est un



72 14323

24

2180595

poly(chlorure de vinyle) ayant une valeur K, selon Fikentscher, comprise dans la gamme de 50 à 60.

14. Composition suivant la revendication 13, caractérisée par le fait que le poly(halogénure de vinyle) est un
- 5 homopolymère de chlorure de vinyle ou un copolymère de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle, d'éthylène ou de propylène.

